

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63294925 A**

(43) Date of publication of application: **01.12.88**

(51) Int. Cl

**B01D 53/22**

(21) Application number: **62128480**

(22) Date of filing: **27.05.87**

(71) Applicant: **ISE KAGAKU KOGYO KK**

(72) Inventor: **KIKUCHI HIDEKAZU**

**(54) FILM FOR SEPARATING HYDROGEN AND PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an H<sub>2</sub> permeable film causing no cracking by successively forming a thin Pd film and a thin Cu film by chemical plating on the surface of a heat resistant porous body and heat treating the films.

CONSTITUTION: A thin Pd film and a thin Cu film are

successively formed by chemical plating on the surface of a heat resistant porous body such as a sintered body of fine ceramic particles or porous glass. The formed films are heat treated at about 300W540°C to diffuse Pd and Cu and to form a thin Pd-Cu alloy film. The resulting film has H<sub>2</sub> permeability and does not cause cracking.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-294925

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月1日

B 01 D 53/22

G-7824-4D

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 水素分離用膜及び水素分離用膜の製造法

⑯ 特 願 昭62-128480

⑰ 出 願 昭62(1987)5月27日

⑱ 発 明 者 菊 地 英 一 東京都世田谷区船橋1丁目45番12号

⑲ 出 願 人 伊勢化学工業株式会社 東京都中央区八重洲2丁目7番12号

⑳ 代 理 人 弁理士 梅村 繁郎 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

水素分離用膜及び水素分離用膜の製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) Pd及びCuを主体とする合金薄膜よりなることを特徴とする水素分離用膜。

(2) 合金薄膜はPdを71〜94wt%、Cuを6〜29wt%含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水素分離用膜。

(3) 多数の小孔を有する耐熱性多孔体の表面にPd薄膜を、Pd薄膜上にCu薄膜を夫々化学メッキ法によって形成させ、次いで加熱処理を行なうことを特徴とする水素分離用膜の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は水素分離用膜及び水素分離用膜の製造法に関するものである。

(従来の技術)

Pdを主体とする水素分離用膜は広く知られている。

本発明者は多数の小孔を有する耐熱性多孔質体の表面にPdを主体とする膜を化学メッキ法によって形成させることをにより性能の極めて良好な水素分離用膜の得られることを見出し、特願昭61-113576号(先願発明という)として特許出願した。

(発明が解決しようとする問題点)

Pdを主体とする薄膜は水素の透過選択性及び水素の透過速度が大きく、水素分離用膜として好適なものであるが300℃以下の低温ではPdの水素化合物形成によりひび割れ等が生じ易い問題点を有する。

本発明は従来技術が有していた上記問題点を解消することを目的とするものである。

〔発明の構成〕

(問題点を解決するための手段)

本発明は前述の問題点を解決すべくなされたものであり、Pd及びCuを主体とする合金薄膜よりな

ることを特徴とする水素分離用膜及び多数の小孔を有する耐熱性多孔体の表面にPd薄膜を、Pd薄膜上にCu膜を夫々化学メッキ法によって形成させ、次いで加熱処理を行なうことを特徴とする水素分離用膜の製造法を提供するものである。

次に本願第1発明（以下単に第1発明という）を更に具体的に説明する。

第1発明においてはPd及びCuを主体とする合金（以下本合金という）薄膜を水素分離用膜として使用する。本合金としてはPd71～84wt%、好ましくは80～82wt%、Cu8～29wt%、好ましくは8～20wt%のものが適当である。

Cuの量が少ない場合、本発明の効果が充分でなく、又Cuの量が多いと水素の透過選択性、水素の透過速度が低下し易い。

なお本合金中に若干のNi、W、N等の副成分を含有させることもでき、本合金はこれら副成分を含有する合金を含むものである。

本合金薄膜の製造法に特に限定はないが、Pd、Cu等の合金成分を所定割合に配合しArのような不

活性雰囲気中で溶融して合金となし、得られた合金を60～100μ程度に伸延することによって製造することができる。

このようにして得られた薄膜は支持棒で支持して水素分離用に好適に使用でき、300℃以下の低温で使用してもひび割れ等を生ずることはいない。

次に本願第2発明（以下単に第2発明という）を更に具体的に説明する。

第2発明においては多数の小孔を有する耐熱性多孔質体（以下単に多孔質体と言う）の表面にPd薄膜（以下単にPd膜という）を化学メッキ法によって形成させ、得られたPd膜上に化学メッキ法によってCu薄膜（以下単にCu膜という）を形成させ、次いで加熱処理を行なうことによってPd、Cuを拡散させ、Pd、Cuを主体とする合金（本合金）よりなる水素分離用膜を形成させる。

第2発明によって得られる水素分離用膜は先願発明で開示したように多孔質体の小孔を覆って形成されこの多孔質体で支持されているため、本合

金を伸延する場合に比し遙かに薄く（1μ程度迄）した場合でも工業的使用に耐える充分な機械的強度を有し、ピンホールもなく、水素透過速度を大とすることができ、しかも高価なPdを使用量を大幅に節減することができる。

多孔質体としては、300℃以上、望ましくは400℃以上の温度に耐える耐熱性を有し、処理すべき気体と反応性を有せず、且つ20～30,000人望ましくは40～5,000人の均一な小孔を有する多孔質体を使用するのが適当である。

多孔質体としてはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のセラミック微粒の焼結体、多孔質硝子が例示されるが、多孔質硝子を使用するのが好ましい。

多孔質硝子としてはバイコール硝子、或はSiO<sub>2</sub>45～70wt%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>8～30wt%、CaO8～25wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>5～15wt%、Na<sub>2</sub>O3～8%、K<sub>2</sub>O1～5%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O4～13wt%、MgO0～8wt%なる組成を有する硝子（以下硝子Aという）又はSiO<sub>2</sub>45～70wt%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>8～30wt%、CaO8～25wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>5～15

%なる組成を有する硝子（以下硝子Bという）を熱処理してB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaOを主体とする相を分相せしめ、この相を溶解除去することによって得られる多孔質硝子（以下、多孔質硝子A又はBと呼ぶ）が適当であり、多孔質硝子Aを使用することによって特に好適な結果をうる事ができる。

上述した多孔質体としては1～0.2mmの厚みを有する円筒状、又は板状のものを使用するのが適当であり、このような多孔質体は所定形状に成型した原料硝子に分相処理、溶解処理を施すことによって得ることができる。

硝子A、Bを所定形状に成型した後熱処理してCaO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とする相（以下CaO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相という）を分相せしめる。加熱処理温度が高い程、又熱処理時間が長い程CaO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相は大きくなり、従って得られる多孔質硝子の小孔の径は大きくなる傾向を有し、熱処理条件を選択することによって小孔の径を50～50,000人の範囲の所望の値とすることができる。このようにして得られた多孔質硝子は、小孔の径は均一であり、本発明の目

的を達成するのに極めて好適なものである。

加熱処理を行った硝子をHCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等の酸中に浸漬してCaO、BaO相を溶解除去する。なお酸処理を行なうに先立ち、HF溶液で短時間その表面をエッチング処理するのが望ましい。

熱処理の条件によって、得られる多孔硝子の小孔の径を制御することができ、又小孔の径は多孔質硝子中に残存するBaOの量に応じて変化すること及びこのBaOの量は熱処理、酸処理の条件によって左右されることが判明した。そしてBaOが望ましく0.5 wt%以上残存するようこれらの条件を定めることにより特に好適な結果の得られることが判明した。

望ましい処理条件は次の通りである。

加熱温度 600 ~ 850 °C

加熱時間 2 ~ 48hr、望ましくは12 ~ 24hr

酸の種類 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>

酸の濃度 0.01 ~ 2.0 N、望ましくは0.1 ~ 1.0 N

処理時間 2 ~ 20hr、望ましくは4 ~ 16hr

溶液による処理を交互に行なう際、一方の溶液の処理後、純水による充分な洗浄を行なうのが適当である。

次いで多孔質体を以下示すようなメッキ液に浸漬することにより、前述の処理によって形成された活性化Pd上にPdを析出させ、多孔質体の表面側開口部を取ってPd膜を生成せしめることができる。この際マスキング等によって多孔質体の必要な部分のみにPd膜を形成させるのが適当である。

例えば円筒状の多孔質体の外表面にPd膜を形成させる場合、円筒の両端面に閉塞することにより外面のみにPd膜を形成させることができる。或は又[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>Oを主体とするメッキ液を用いる場合、アルコール、水のような液体を染み込ませておくことにより、小孔内部にはPd膜を形成させることなく、多孔質体表面のみPd膜を形成させることができる。

上記手段のうち低級アルコールを用いることは本発明の目的を達成するのに特に有効である。

[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>が低級アルコールに溶解性を有

温度 50 ~ 95°C、望ましくは80 ~ 90°C

上述した多孔質体に化学メッキ法によりPd膜を形成させ。

化学メッキを施す前に多孔質体の表面に付着する汚れを除去するため洗浄を行なうのが望ましい。好適な汚れ除去法としては、トリクロロエチレンを用いた超音波洗浄法が例示できる。トリクロロエチレンによる洗浄後エタノール等の低級アルコールによる洗浄を行ない多孔質体に残存するトリクロロエチレンをアルコールで置換し、次いで乾燥するのが適当である。

その後化学メッキに先立ち、多孔質体の活性化を行ない、多孔質体に活性化されたPdを被着するのが適当である。

活性化は例えば、SnCl<sub>2</sub>溶液及びPdCl<sub>2</sub>溶液による浸漬処理を交互に行なうことによって好適な結果をうることができる。好ましい処理液の組成としてSnCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O 1 g / l + 3.7% HCl 1 ml / l、PdCl<sub>2</sub> 0.1 g / l + 3.7% HCl 0.1 ml / lを例示することができる。なお、これらの

しないためと思われる。

化学メッキによってPd膜を形成させるために好適に用いられるメッキ液として次の組成の溶液が例示される。

[Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> ・H <sub>2</sub> O	5.4 g/l
EDTA・2Na	67.2g/l
NH <sub>3</sub> (28%水溶液)	551.3 ml/l
H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> ・H <sub>2</sub> O	0.46 ml/l
pH	11.3
温度	50°C

形成させるPd膜の厚みが小さい程水素の透過速度が大となり、且つ高価なPd使用量を減少することができるが、あまりこの厚みを小とするとPd膜にピンホールが生じ水素以外の気体がリークし易くなる。この傾向は、小孔開口部の径が大きくなる程増大する。

好適なPd膜の厚さは小孔の径が3,000 Åの場合0.01μm程度である。

メッキ所要時間はPd膜の厚みが大となる程大きくする必要があるが、厚み0.01μmの場合17 hr程

度である。

このようにして形成されたPd膜上に化学メッキ法によってCu膜を形成させる。

なお多孔質体上に化学メッキ法によってCu膜を形成させ、次いで化学メッキ法によってPd膜を形成させることも試みたが、好適な結果をうることはできなかった。メッキ液としては次の組成の溶液が例示される。

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9.6 g/l	
$\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$	29.8 g/l	
$(-\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2$	20 mg/l	A
$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	50 mg/l	
pH	12.5	
$\text{HCHO}$ (35% 水溶液)		B
A 80ml + B 10ml		

温度 60℃

なおAのpHはNaOH添加により調整する。

メッキ所要時間は厚みが0.0023mmの場合5hr程度である。

Pd膜、Cu膜を形成後、好ましくは洗浄真空乾燥後

熱処理を行なうことによりPd、Cuを拡散させ、Pd、Cuを含む合金よりなる本膜を形成させることができる。

熱処理温度は300～540℃、好ましくは400～500℃、処理時間は5～40hr望ましくは12～16hr程度とするのが適当である。

なお処理はAr、或は $\text{H}_2$ と $\text{N}_2$ の混合ガスのような不活性又は還元性雰囲気で行なうのが適当である。

Pd膜とCu膜の厚みを所定比に保つことにより所望組成を有する本膜をうるることができる。

熱処理によりパラジウムと銅とが合金化することはX線回折法により確認された。第1図にそのX線回折結果を示す。第1図のa)は多孔質ガラス上にパラジウムをメッキしたもの、b)は同様に銅をメッキしたもの、c)はパラジウムメッキをし、それを下地として銅メッキをしたもの、d)はc)と同様なものを450℃で5時間アルゴン気流中で熱処理したもののそれぞれX線回折図である。ここでa)、b)によりそれぞれの金

属は良好にメッキしうることを確認できる。またd)によりパラジウムと銅とは熱処理により容易に合金化させることが可能ことがわかる。

なおPdとCuを同時に化学メッキにより析出させることも試みたが、良好な結果をうることはできなかった。

熱処理を行なわない膜(第1図cの膜)は水素の透過性を示さないが、熱処理を行ない、Pd、Cuの拡散、合金化が進行するにつれ、水素の透過性は大幅に上昇する。

第2図は3,000Åの平均径を有する多孔質硝子A上に2.5hrのメッキで形成させた厚み0.01mmのPd膜の上に5hrのCuメッキで形成した厚み0.0023mmのCu膜を使用し、400℃において、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ の等モル混合物を使用し圧力差5kg/cm<sup>2</sup>のもとに行なった水素の透過速度の変化を示すグラフである。

このグラフに示すように初期には約10ml/minの水素透過能を示すにすぎないが、合金化の進行とともに水素透過能は増加し、約15時間後には

一定の透過量となった。さらにこの膜をアルゴン気流中にて500℃で処理しても、その透過量は変化しなかった。また透過ガス中の水素モル分率は、図の黒丸プロットで示したように初期から100%であった。なお、初期に微少の水素透過がみられるのは、アルゴン気流中で400℃まで昇温する際に合金化が一部起こったためと考えられる。

この膜は長時間使用しても性能は劣化せず、又300℃以下の低温で使用してもひび割れ等を生ずることもない。

#### (実施例1)

Pd88wt%、Cu12wt%よりなる合金を伸延し、80μの薄膜とした。

この薄膜の200℃、差圧5kg/cm<sup>2</sup>における水素の透過速度は43ml/minであり、長時間使用しても性能の低下、ひび割れを生ずることはなく、純度100%の水素をうることができた。

#### (実施例2)

Si0.49wt%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 18wt%、CaO13wt

%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9 wt%,  $\text{Na}_2\text{O}$  5 wt%,  $\text{K}_2\text{O}$  2 wt%,  $\text{MgO}$  4 wt% なる組成を有する硝子製の厚み0.5 mm、内径10 mm、長さ500 mmの内筒体を710℃に20 hr加熱して $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ を主体とする相を分相せしめ、2% HF溶液で30 min エッチングし、次いで80℃の $\text{HCl}$  1 N 溶液中に16 hr浸漬して $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ を主体とする相を溶解除去して小孔径3,000 Åの多孔質体を得た。

ついで、トリクロロエチレンとエタノールによる超音波洗浄を行なった。トリクロロエチレンによる洗浄は、主に脱脂及びごみやガラスに残留している粉の除去を目的として30分間行なった。エタノールによる洗浄は脱脂効果もあるが、主に水にほとんど不溶のトリクロロエチレンとの置換を目的として同様に30分間行なった。以上の洗浄工程のうちに、真空乾燥を約4~5時間行なった。この時間は多孔質ガラスにエタノールの臭いがほとんどなくなる程度の時間である。以上の工程の後に次の表面活性化処理をおこなった。

基板表面の活性化は二液型でおこなった。すな

わち $\text{SnCl}_2$  感受性処理( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 37\% \text{HCl}$  1 ml / 2) および $\text{PdCl}_2$  活性化処理( $\text{PdCl}_2 \cdot 0.1 \text{ g} / 2 + 37\% \text{HCl}$  0.1 ml / 2) である。表面のパラジウム被をできるだけ密にするために、各浸漬時間を1分として、交互に10回おこなった。(各溶液から引きあげた後におのおの充分な純水による洗浄をおこなった。)なお、これらの処理は外面のみメッキを施す目的のため、上下をメッキ用テープ(スコッチ社製)で目かくしをして管内部に液がはいりこまないように工夫した。表面活性化を行なった多孔質ガラスは、上下の目かくしをしたテープをはりかえエタノール中に浸漬し、純水で洗浄した後1.2 ml中に $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  5.4 gr、 $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$  を57.2 g、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を350 gr、 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を0.4 ml含有する50℃のメッキ液に25 hr浸漬した。

なお、このメッキ液はメッキ速度をなるべく一定とするため1時間に1回交換した。

次いで下記のA液、B液を8:1の割合で混合してなる60℃メッキ液中に5 hr浸漬してCuメッ

キを行なった。

なおこのメッキ液はメッキ速度をなるべく一定とするため1時間に1回交換した。

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9.6 g/l	
$\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$	29.6 g/l	
$(-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$	20 mg/l	A
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	50 mg/l	
pH	12.5	
$\text{HCHO}$ (35%水溶液)		B
A 80 ml + B 10 ml		

温度 60℃

洗浄、乾燥後 $\text{Ar}$ 雰囲気中で、500℃に12 hr加熱し、Pd、Cuを拡散させ、Pd88 wt%、Cu12 wt%よりなる厚み16  $\mu$ の水素分離用膜を得た。この膜(有効面積75.4  $\text{cm}^2$ )の第1実施例と同条件で測定した水素の透過速度は214  $\text{ml} / \text{min}$ であり、300℃以下で長時間使用しても性能の低下、ひび割れを生ずることはなかった。

(発明の効果)

水素の選択透過性は良好であり300℃以下の

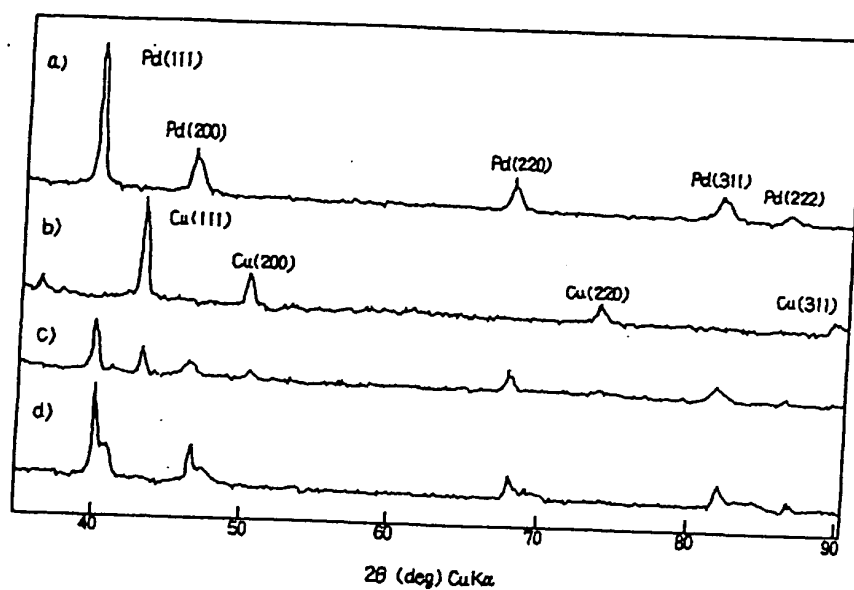
低温で長時間使用しても性能の劣化、ひび割れを生ずることはなく、純度100%の水素をうる事ができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はX線回折結果を示すグラフ、第2図は加熱時間と水素透過量の関係を示すグラフである。

特許出願人 伊勢化学工業株式会社  
代理人 梅村 繁 名

第1図



第2図

